



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 100 65 138 A 1

⑯ Int. Cl. 7:  
C 04 B 38/00

38

⑯ Aktenzeichen: 100 65 138.0  
⑯ Anmeldetag: 23. 12. 2000  
⑯ Offenlegungstag: 9. 8. 2001

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑯ Anmelder:

Grathwohl, Georg, Prof.Dr.-Ing., 36419 Bremen, DE

⑯ Erfinder:

Kuehn, Martina, 28790 Schwanewede, DE;  
Schmedders, Tim, 41470 Neuss, DE; Grathwohl,  
Georg, Prof. Dr., 28207 Bremen, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑯ Herstellungsverfahren eines Niedertemperaturwerkstoffes mit poröser Struktur

⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren, eine Methode und einen Werkstoff. Durch die Methode und das Verfahren zur Werkstoffsynthese können in Umkehrung zu klassischen Verfahren zur Herstellung einer porösen Keramik trichterförmige, gerichtete Poren in einem Werkstoff umgesetzt werden.

Es existieren diverse verschiedene Konzepte für Methoden und Herstellungsverfahren einer porösen Keramik, die derzeit intensiv verfolgt werden, welche aber immer einen Hochtemperatsinterprozeß zur Synthese beinhalten.

Grundsätzlich unterscheidet sich das der Erfindung zugrunde liegende Verfahren von allen anderen Konzepten durch die angewandte Temperatur, welche auch weit unterhalb der Raumtemperatur liegen kann und dadurch ersten den Aufbau und die Ausrichtung der gewünschten Porenstruktur ermöglicht. Gegenüber allen anderen bereits bekannten Varianten kann dadurch eine kanalförmige, gerichtete Porenstruktur gezielt umgesetzt werden.

Werkstoffmodifikationen, z. B. durch Dotierungen mit organischen oder anorganischen Substanzen bzw. anderen Hilfsstoffen können vorteilhafte Endprodukte ergeben, so dass beispielsweise hochmikroporöse Einlagerungen in den keramischen Werkstoff als Katalysator zur vorteilhaften Wandlung eines Gases oder einer Flüssigkeit möglich sind. Durch eine Dotierung oder einer metallischen Abscheidung an der Porenfläche können sich sehr leichte, störungsanfällige Werkstoffe mit gewünschter und multipler gerichteter Porenstruktur ergeben. Dem Werkstoff als einer ...

DE 100 65 138 A 1

DE 100 65 138 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Methode zur Herstellung eines selbsttragenden, harten und porösen Werkstoffs mit einer entsprechend geforderten gerichteten Porenstruktur, welche sich nicht nur ausschließlich aus dem Herstellungsprozess ergeben kann.

Beschrieben wird ein spezielles Gefrierformungsverfahren, welches beispielsweise auch in den Patenten DE 196 12 386 A1 oder DE 39 17 734 A1 beschrieben ist. Allgemein ist das Verfahren zum Gefrierformen einer Keramik nicht neu und kann deshalb auch als gesicherte Basiskenntnis zur speziellen Weiterentwicklung Nutzen finden.

In Anlehnung an eine silikatische Werkstoffsynthese nach 196 27 924 A1 ergibt sich erfindungsgemäß ein vergleichbarer, sogenannter zellulärstrukturierter Aluminatwerkstoff mit den für Aluminiumoxid eigenen und typischen Eigenschaften. Verglichen mit Silicarotherstellungsverfahren, welche wesentlich umfangreicher sind, wird durch die Erfindung ein keramischer Aluminiumoxidwerkstoff und ein Herstellungsverfahren zur Erlangung eines Aluminiumoxidwerkstoffes mit definierter poröser Zielstruktur beschrieben.

Zum Zweck der Realisierung betrifft die Erfindung des weiteren angemessene Quantitäten vorteilhafter Rohstoffe für den porösen Werkstoff, um beispielsweise eine Gelierung herbeizuführen ohne die dieses Verfahren in der Form nicht durchführbar ist. Die Anwendung eines Gefrierrocknungsverfahrens ist Gegenstand eines exemplarischen Fallbeispiels und kann offensichtlich hilfreich sein, um die erfindungsgemäße Zielstruktur zu erlangen.

Als bereits bekannte Verfahren zum Formen von porösen Werkstoffen mit einer bestimmten Zellstruktur können Gläser- oder metallische-Werkstoffe durch unterschiedliche Methoden wie z. B. Pressformen, Schlicker- und Spritzgießen oder gewöhnliches Trockenbefüllen einer Negativform gebildet werden. Die so hergestellten Körper unterscheiden sich von dem der Erfindung zugrunde liegenden Werkstoffes in ihrer Eigenschaftsausprägung am deutlichsten in ihrem spezifischen Gewicht, das wesentlich größer ist.

Als praktischer Zweck zur anwendungsbezogenen Nutzung wird die Herstellung eines Membranwerkstoffs als Kapillarrohr beschrieben, durch den, in Abhängigkeit der Porengröße, osmotische und Filtrationseffekte hervorgerufen werden und ein Langzeitgebrauch der keramischen Membran auch in aggressiven Medien erzeugt werden kann.

Neben der prädestinierten Anwendung des Endprodukts in der Trenntechnik soll auch die Anwendung des Werkstoffs in der Energietechnik anhand eines Fallbeispiels erläutert werden. Der sonst durch die Abhängigkeit zur Laufstrecke erzeugte Gegendruck einer mobilen Phase wird durch die Form der erzeugten Porenstruktur minimiert, weil der effektiv wirksame kleinste Porendurchmesser erst an der äußeren Oberfläche zum tragen kommt. Ein Vorteil der Erfindung liegt in dem angestrebten Niedertemperaturprozess zur Werkstoffsynthese, da der Formkörper zur Verfestigung einen nicht zwingend notwendigen Brenn-, Sinter- und Pyrolyseprozess durchläuft. Deshalb kann durch die zur Anwendung kommende geringe Konsolidierungs temperatur die Dotierung mit Zusätzen, die selbst keine hohen thermischen Beständigkeiten aufweisen, gelingen.

Das Endprodukt des Werkstoffs kann z. B. der Produkt trennung von flüssigen oder gasförmigen Stoffen dienen, weil grundsätzlich der Formkörper für diese Produkte durchlässig ist und die einzelnen Komponenten eines Gemisch nicht nur aufgrund ihrer sterischen Größe voneinander getrennt werden können, sondern auch unterschiedlich stark von dem erfindungsgemäßen Werkstoff oberflächlich adsorbiert werden können. Diese Effekte können aufgrund

der thermischen Beständigkeit des Werkstoffendprodukts reversibel und beliebig oft wiederholt werden. Grundsätzlich kann der Werkstoff von mobilen Phasen verschiedenster Aggregatzustände durch- und umströmt werden. Gegenüber

5 der oberflächlichen Umströmung einer Pulverschüttung ergeben sich daraus auch in Bezug auf den erzielten Gegendruck Vorteile. Trotz kleiner Volumina von Formkörpern aus dem Werkstoff steht eine große innere Oberfläche zur Reaktion zur Verfügung, welche gerade auch in Hinblick auf 10 katalytische Reaktionen günstig ist.

Der Werkstoff kann z. B. im Verbund mit anderen niedertemperaturbeständigen Werkstoffen den elektrischen Plus und Minuspol (Kathode und Anode) ausbilden, wenn eine 15 elektrische Leitfähigkeit des grundsätzlichen Isolatorskeletts des erfindungsgemäßen Werkstoffes durch beispielsweise eine Kohlenstoffdotierung erzeugt wird, welche in einem nachgeschalteten Brennprozess nicht pyrolytisch aus der Werkstoffmatrix abgetrennt wird. Insgesamt wird die in der Summe neutral verlaufende Synthesereaktion geteilt.

20 Nach dem homogenen Vermengen der Rohstoffe starten zeitgleich drei unterschiedlich schnell ablaufende jeweils aluminiumoxidbildende Reaktionen, die aus dem bedingt fließfähigen Sol ein gummiartiges Gel erzeugen. Durch den folgenden Gefrierprozess wird das von außen nach innen 25 gerichtete Porenwachstum so gesteuert, dass sich zur äußeren Bauteiloberfläche hin kleinere Poren ergeben.

An diesen Verfahrensschritt schließt sich nun ein Prozess an, durch den es gelingt, selbst im anschließenden Auslaug- oder Brennprozeß die skelettartige Gerüst- oder Zellstruktur 30 des erfindungsgemäßen Werkstoffes vollständig oder teilweise beizubehalten.

Um den Niedertemperaturbereich bei der erfindungsgemäßen Werkstoffsynthese nicht zu verlassen, wird der eigentliche Konsolidierungsschritt durch den eines chemischen Auslaugprozesses substituiert. Der erzeugte Gelkörper wird dabei nicht gebrannt sondern die erzeugte Struktur bei Raumtemperatur durch eine chemische Behandlung stabilisiert und nicht der thermischen Behandlung unterzogen, welche sich je nach Zielorientierung auf die erzeugten Festigkeitseigenschaften im Endprodukt auswirken können.

Wie schon in dem Patent 196 27 924 A1 mit einem Silikatgerüst beschrieben, findet im vorliegenden Patent die Synthese des erfindungsgemäßen keramischen Werkstoffes zu einem Aluminatgerüst Anwendung, so dass praktisch 45 keine glasartige sondern eine keramische Zellstruktur als großvolumige Phase ausgebildet wird.

Das Alumination ist wie die analog zusammengesetzte, isostere Orthokieselsäure aus der sich das im Patent 196 27 924 A1 hergestellte CBS (Continuous Bed Silica) 50 herleitet, nicht beständig, sondern kondensiert unter Wasser austritt zu höhermolekularen Oxoverbindungen, welche dann die keramische Gerüststruktur ausbilden können. Trotz der geringeren Wertigkeit des Aluminiums gegenüber dem Silizium lassen sich parallele chemische Verhaltensweisen 55 entsprechend molekularer Verbindungen in Versuchen bestätigend ermitteln.

Vereinfacht kann der dotierte erfindungsgemäße Werkstoff als eine Art Verbundwerkstoff betrachtet werden, wobei die skelettartige Keramik Partikel mit besonderen Eigenschaften derart in ihrer zellartigen Struktur einbindet, dass diese trotz ihrer geringen Partikelgröße durch diese Struktur fest umschlossen und für durchströmende Medien zugänglich sind, ohne dass diese Teilchen aus der festen keramischen Phase herausgelöst werden können.

60 Der sich ergebende poröse Werkstoff entspricht in angemessener Dicke der geforderten mechanischen Stabilität mit einer angemessenen Reserve und kann deshalb im Einsatz universell und variabel sein, weil keine merkliche Abhän-

gigkeit von chemischen und thermischen Wechselwirkungen besteht. Der erfindungsgemäße Werkstoff kann aus mehreren Schichten im Stapel gebildet sein und sich z. B. aus einem stabilen Träger und einer Membran oder aus unterschiedlichen Membranwerkstoffen als Kompositmembranen oder auch in einem Stapel zusammensetzen, wie z. B. für eine Brennstoffzelle im Anwendungsbeispiel der Fig. 4 dargestellt.

Vorzugsweise sind Versteifungen innerhalb des Werkstoffs aus verschiedenen Werkstoffmaterialien wie z. B. Glas, Metall, Keramik, Kohlefaser u. ä. denkbar und können die mechanische Stabilität oder Leitfähigkeit der Fritte vorteilhaft beeinflussen. Eine Darstellungsvariante erklärt sich bildlich z. B. aus dem Gitter eines Bleiakkumulators.

Versteifungen können in der Ausführung deshalb natürlich auch einer Fuge um die jeweilige poröse Keramik z. B. als Fritte entsprechen. Es können beispielsweise aber auch Verstrebungen aufgeklebt, aufgedruckt oder z. B. im Spritzgußverfahren hergestellt vorliegen.

In dem Herstellungsprozess wird die lokale Phasengrenze und die Änderung des Aggregatzustandes der Komponenten durch die Temperatur beeinflusst, so dass sich neben einer möglichen Phasentrennung das Kristallwachstum des ehemals flüssigen Lösungsmittels beim Gefrieren ergibt. Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die Ausprägung der Eis-Kristalle allein durch den Einfrier- und Auftauverlauf der erfindungsgemäßen Verfahrensmethode dargestellt, so dass sie die kanalähnliche, gerichtete Porenstruktur erzeugt. Überlagert ist dieser Prozessschritt von dem in dem Lösungsmittel erzeugten Gel, das aus dem Sol der Rohstoffkomponenten gebildet wird. In nachfolgenden Prozessschritten, die auch Gegenstand der Erfindung sind, kann das eingefrorene Lösungsmittel direkt, vorzugsweise durch Auftauen und Trocknen, in den gasförmigen Zustand überführt und durch Sublimation dem System entzogen werden.

Eine vorteilhafte Ausführung ist zur Verdeutlichung des Prinzips in der Fig. 4 dargestellt. Es wird eine Brennstoffzelle gezeigt, die sich aus einer elektrisch leitfähigen Anode 7 und Kathode 8 (jeweils dotierter Werkstoff) zusammensetzt, zwischen denen elektrisch nichtleitfähige Phosphorsäure 10 in einem nichtleitfähigen hochporösen Material 9 aus dem erfindungsgemäßen Werkstoff eingeschlossen ist, um keinen Kurzschluß zwischen Anode und Kathode zu verursachen.

Weitere vorteilhafte Ausführungen der nachgeschalteten Prozessschritte des Verfahrens und der Methode sind sehr variabel und prinzipiell auf einen Vorgang zur Stabilisierung der gewonnenen erfindungsgemäßen Keramik beschränkt und sollen deshalb nicht speziell beschrieben werden. Generell wird durch die verwendeten Komponenten vor dem Einfrieren aus dem Sol ein Gel mit sehr kleiner und zufällig verteilter Porenstruktur erzeugt. Dieses gummiartige Gel wird durch die Gefrierbehandlung mit einer den Körper über das gesamte Volumen bezogenen gerichteten, kanalähnlichen Porenstruktur versehen, welche durch den nachfolgenden Lösungsmittel- und Natriumionenentzug stabilisiert wird. Die im Gelkörper kleinen und gleichmäßig chaotisch verteilten Poren werden durch große kanalähnliche gerichtete Poren 4 in Fig. 2 z. T. ersetzt. Durch diesen Prozess entstehen sehr kleinporige Wandungen, welche die Festigkeitseigenschaften der erzielten Formkörper vorteilhaft beeinflussen können.

Die Skelettstruktur der eigentlichen Keramik wird als keramische Zellstruktur bezeichnet, die aus einem Aluminiumoxid oder Hydroxid bzw. deren Mischung oder Anteilen mit einem Silikat oder deren Gemisch auch mit Dotierungen erzeugt werden kann. Die skelettartige Struktur kann als monolithisch bezeichnet werden, selbst wenn ein Verbund

mit einem Dotierungsmittel vorliegen würde.

Im Verbund mit dem gleichen Werkstoff, der nicht dem Gefrierprozess unterzogen wurde, ergibt sich ein Kompositwerkstoff aus kleinen unregelmäßig verteilten Poren und gerichteten Poren. Die Deckschicht wird als Verbund in einem zweiten Prozessschritt aufgetragen und hat aufgrund der Dicke keinen mechanischen Festigkeitsbeitrag zu erzielen. Diese zweite Schicht kann als dünner Überzug mit Membraneigenschaften betrachtet werden.

Während des Einfriervorganges wird die Gesamtreaktion in die Teilreaktionen einer Phasentrennung und dem Kristallwachstum des Lösungsmittels aufgeteilt.

Eine anorganische Filterplatte mit einer dem Herstellungsverfahren entsprechenden Porengröße zeichnet sich durch eine hohe chemische und physikalische Beständigkeit aus und lässt sich praktisch aus einem Stapel von Filtermembranen ableiten. Aus praktischen und wirtschaftlichen Gründen kann sie auch als PTFE freie Gasdiffusionsmembran z. B. in einer beispielsweise sauren Brennstoffzelle sinnvolle Anwendung finden.

Der vorliegenden Erfindung liegt das Problem zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einer Niedertemperaturkeramik bereitzustellen.

Aufeinanderfolgende Kombinationen mehrerer verschiedener poröser Werkstoffe z. B. als Sandwich sind möglich und können interessante und z. T. spezialisierte Anwendungen ergeben. Siehe Fig. 4.

Zur Materialmodifizierung ist auch der Einschluss anderer katalytisch aktiver Teilchen in der zellulären Struktur der Keramik denkbar. Dafür kommen z. B. verschiedene Stoffkomponenten in Betracht. Das sind z. B. elektrisch leitende, metallorganische Verbindungen, Oxide, Karbide, Metalle, Gläser oder aber andere Verbindungen bzw. Stoffe geringer Teilchengröße. Damit kann beispielsweise Einfluss auf die elektrische, thermische und optische Leitfähigkeit genommen werden.

Die zur Anwendung kommende erfindungsgemäße Verfahrenstechnik zur Erzeugung des erfindungsgemäßen Werkstoffes der Fig. 2, 3 ergibt aufgrund der angestrebten Porenstruktur einen spezialisierten Materialwerkstoff zum universellen Nutzen, z. B. in der Trenn- und Umwandlungs-technik. Vorteilhafte Modifizierungen zur Anwendungsvielfalt können z. B. zum Zweck der Produktion umgesetzt werden. Denkbar sind z. B. Filter, Katalysatoren, Speicher, Kapillarrohre u. a. Bauteile, die z. B. aus vielen und komplexen Bauteilen irreversibel im Verbund aufgebaut sein können.

In der Regel sind beliebige Systeme für den jeweiligen Anwendungsfall vorstellbar, die aber alle auf dieselbe Art, die Methode und das Verfahren hergestellt werden.

Bevorzugte Weiterbildungen für den jeweiligen Anwendungsfall sind gerade auch in Bezug auf den jeweiligen Maßstab gegeben.

Nachfolgend werden bevorzugt vorstellbare Ausgestaltungen von Produkten, die sich aus der Erfindung ergeben können, in der schematischen Darstellung eines Gebrauchsmusters in den Fig. 3, 4 näher erörtert.

In der Zeichnung zeigen:

Fig. 1 schematische Darstellung einer Dampf und Rauchgasabscheidung,

Fig. 2 ein nach Beispiel 1 hergestellter Werkstoff als Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme,

Fig. 3 Dargestellt ist die schematische Zeichnung für den prinzipiellen Einfrierprozess,

Fig. 4 Darstellung des prinzipiellen Aufbaus eines möglichen Gebrauchsmusters als Brennstoffzellenmembran.

Bevor anhand der Figuren die bevorzugte Verwendung detaillierter erörtert wird, soll vorab das erfindungsgemäße Verfahren anhand eines stellvertretenden Fallbeispiels für

den Werkstoff genau beschrieben werden. Zur Anwendung kommen zur Herstellung eines säurebeständigen Niedertemperaturwerkstoffes:

50 Gew.-Teile Natriumaluminatpulver, das in 10 Gew.-Teilen 50%iger Natronlauge unter einer Temperatur von 80°C gelöst wird. Alsdann wird die Lösung mit 40 Gew.-Teilen Wasser versetzt und ist als laugenüberschüssige Lösung entsprechend dem Wasserglas stabil und lagerfähig. Der Natriumsilikatlösung (Wasserglas) wird in Anlehnung eine Natriumaluminatlösung verfügbar gemacht und eingesetzt. Zu dieser Lösung werden 25 Gew.-Teile einer Mischung (40/60%) aus Aluminiumoxidfasern und gefälltem Aluminiumhydroxid als Pulver zugegeben, wobei dass Hydroxid vergleichbar mit der pyrogenen Kieselsäure (Aerosil 200) hergeleitet werden kann und als Fällungsprodukt eine mittlere Teilchengröße von 40 nm aufweist. Das Pulver wird aus Aluminiumoxidfasern und Aluminiumhydroxid in getrocknetem und zerkleinertem Zustand mit der Natriumaluminatlösung vermengt. Ohne Zugabe von Wasser entsteht daraus eine bedingt fließfähige Suspension, die als Sol bezeichnet werden kann. Das Sol wird in die Negativform des Endprodukts gegeben und sodann fest verschlossen, so dass auch bei höherer Reaktionstemperatur das Lösungsmittel Wasser nicht verdunsten kann. Durch ein Austrocknen des Formkörpers während des Gelierungsprozesses steigt die Rissbildungsnegligenz des Endprodukts, weil dadurch Mikrorisse und Vorspannungen im Endprodukt erzeugt werden. Aus den zusammengemengten Edukten starten gleichzeitig unterschiedlich schnell verlaufende und verschiedene jeweils Aluminiumoxidprodukte bildende Polykondensationsreaktionen mit einem Überschuss an Natriumionen, welche am Aufbau der skelettartigen Struktur des Gelkörpers durch Netzwerkbildung beteiligt sind. Während der Gelierung wird ein dreidimensional ausgebildetes Raumnetzwerk mit keramischer Gerüststruktur und sehr geringer Porengröße ausgestaltet. Die Größe der Poren ist im Umfang gleich der Summe der jeweiligen Vernetzungslängen zwischen den einzelnen Knotenpunkten des Raumnetzwerks. Der Reaktionsvorgang zur Bildung des gummiartigen Gelkörpers geschieht temperaturabhängig, beschleunigt bei 60°C aus dem Sol. Es bildet sich Zeit- und temperaturabhängig aus dem Sol ein gummiartiges und formstables Zwischenprodukt, das Gel. Wird dieses Produkt nun dem Gefrierprozess unterzogen, wachsen Lösungsmittelkristalle gerichtet von außen nach innen und verleihen dem ansonst regellosen Porenystem eine orientierte Richtung mit Porenkanälen die von außen nach innen gerichtet sind und die z. T. trichterförmige Geometrien aufzeigen. Wird das Produkt so zwischenbehandelt, dann kann dem System anschließend das Lösungsmittel z. B. durch Gefriertrocknung entzogen werden, damit die Porenstruktur in dem Formkörper erhalten bleibt und nicht durch Diffusion und Neuordnung der Raumnetzstruktur ineinander zerfließen und dadurch aufgelöst werden. Das Zwischenprodukt kann aber im Gelzustand auch weiterbehandelt werden, wenn ein regelloses Raumnetz angestrebt wird. Zu diesem Zweck werden dem Gel alle Natriumionen durch Auslaugen entzogen. In unserem Fallbeispiel wird dies durch eine ca. 10%ige Mineralsäure gestaltet. Dazu wird der Gelkörper so mit 2 Liter Schwefelsäure in Kontakt gebracht, indem er eingetaucht wird.

Nur die Unterseite des Gelkörpers taucht an seiner Oberfläche über den gesamten Umfang ca. 1 mm in die Mineralsäure ein. Der Prozess des Auslaugens gestaltet sich durch Osmose- und Diffusionsprozesse als zeitabhängig.

Die Zeitdauer des Auslaugprozesses ist umgekehrt zur Schichtdicke des Formkörpers proportional und der überstehende Gelkörper darf während der gesamten Prozessdauer nicht austrocknen. Das Endprodukt kann nach dem Ausla-

gen mit reinem Lösungsmittel neutral gespült werden.

Da Aluminiumhydroxidgеле wie auch Kieselgele die Erscheinung des Alterns und der Adsorptionsfähigkeit zeigen, wird das Hydroxid als frisch gefälltes Produkt bereitgestellt und nur gelinde bei minimaler Temperatur getrocknet, um zu vermeiden, dass bereits Alterungsprozesse die Synthese des Werkstoffes vereiteln. Das Produkt sollte deshalb auch nicht über einen längeren Zeitraum gelagert werden.

10 Anwendungsbeispiel 1 zur Herstellung einer gefrierstrukturierten Keramik

#### Herstellung eines Natriumaluminatsols

– Natrium-Aluminatlösung (46%ige Lösung in überschüssiger Natronlauge) mit 760 Gew.-Teilen

– Aluminiumoxidfasern gemahlen 40 Gew.-Teile, vermengt mit frisch erzeugtem Aluminiumhydroxid in Anlehnung 60 Gew.-Teile

Das so erzeugte Sol wird bei 60°C für mehrere Stunden getempert, so dass sich aus dem Sol ein Gelkörper ergibt. Das nun vorliegende Gelprodukt wird einem Gefrierprozess und nachfolgenden Trocknungsprozess unterzogen. Dem

25 durch Trocknen stabilisierten, porösen Körper werden in dem nun folgenden Auslaugungsprozess mit 9%iger, durch Rühren bewegter Mineralsäure die verbliebenen Natriumionen entzogen, damit bei höheren Temperaturen später keine Glasphase entstehen kann. Der so hergestellte Formkörper

30 ist stabil und kann auch weiter in einem keramischen Brennprozess zu einer Sinterkeramik verarbeitet werden. Ohne diesen Prozessschritt kann das Produkt auch beispielsweise mit bis zu 40% Kohlenstoff in Form von Ruß oder Graphit dauerhaft dotiert sein, ohne wahrnehmbare Festigkeitseinbußen festzustellen.

35 Anwendungsbeispiel 2 zur Herstellung einer gefrierstrukturierten Komposit-Keramik

#### Herstellung eines Natriumaluminatsols

– Natrium-Aluminatlösung (46%ige Lösung in überschüssiger Natronlauge) mit 760 Gew.-Teilen

– Aluminiumoxidfasern gemahlen, 40 Gew.-Teile, vermengt mit frisch erzeugtem Aluminiumhydroxid, 60 Gew.-Teile

Das nun vorliegende gummiartige Gelprodukt kann als Komposit auf eine gefrierstrukturierte, oberflächlich angehaftete Keramik (Anwendungsbeispiel 1) als Dünnsschicht aufgebracht werden, um in einem folgenden chemischen Verfestigungsprozess einen stabilen Verbund zu erzeugen. Diese chemische Konsolidierung findet beschleunigt bei 60°C über mehrere Stunden in einem verschlossenen Gefäß statt, so dass kein Lösungsmittel während der gesamten Prozessdauer verdunsten kann.

60 Anwendungsbeispiel 3 zur Herstellung einer hochporösen Keramik

#### Herstellung eines Natriumaluminatsols

– Natrium-Aluminatlösung (46%ige Lösung in überschüssiger Natronlauge) mit 760 Gew.-Teilen

– Aluminiumoxidfasern gemahlen, 40 Gew.-Teile, vermengt mit frisch erzeugtem Aluminiumhydroxid, 60 Gew.-Teile

Das nun vorliegende gummiartige Gelprodukt kann mechanisch zu einem Granulat zerkleinert werden. Das Granulat wird direkt in 2 Liter einer 18%igen Mineralsäure zudosiert, so dass sich nach 24 h ein von Natriumionen befreites, formstables Granulat ergibt. Das Granulat wird mit deionisiertem Wasser neutralisiert und getrocknet. 2 Gew.-Teile dieses Granulats werden mit 1 Gew.-Teil des frisch angesetzten Sols in einem geeigneten Rührgefäß homogen vermengt. Das Mischungsprodukt wird in einem verschlossenen Behälter, der Negativform des Endproduktes, chemisch so verfestigt, dass sich ein einheitlicher Formkörper ergibt. Dieser Formkörper wird wie im Anwendungsbeispiel 2 mit einer Mineralsäure über mindestens 24 h behandelt, neutral gewaschen und getrocknet. Das Produkt kann Anwendung gemäß Fig. 1 als Partikel, Ruß- oder Adsorptionsfilter finden.

Die Vorgänge der jeweiligen Teilreaktionen verlaufen separat und sind in der Summe abzuleiten aus der Herleitung des Sol-Gel Prozesses und des Gefrierprozesses. Die strenge Abfolge der einzelnen Prozeduren ist dabei nur eine unabdingliche Folge zur Erzielung des jeweils gewünschten Endproduktes mit speziellen Eigenschaften. Dabei sind aus der gleichen Rezeptur, jeweils über das komplexe erfundungsgemäße Verfahren, unterschiedliche Methoden in den Fallbeispielen abgeleitet worden, die aber alle poröse Werkstoffe einer hochbeständigen Keramik beinhalten, wodurch sich aber den jeweiligen Endprodukten unterschiedliche Anwendungen erschließen.

Der gallertartige Niederschlag des rhombisch kristallinen Metahydroxides  $\text{g-Al(OH)}_3$  (Böhmit, D. 3,01) kann als Kondensationsprodukt des Hydroxids z. B. dieses auch substituieren, da bei der Synthese des erfundungsgemäßen Werkstoffes diese Stufe in einem Zwischenschritt offensichtlich durchlaufen wird. Das monokline  $\text{g-Al(OH)}_3$  kann z. B. aus Lösungen mit  $\text{CO}_2$  oder Ammoniak ausgefällt werden, z. B. nach  $\text{CO}_2 + 2\text{Na}[\text{Al(OH)}_4] \rightarrow 2\text{Al(OH)}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , so wie auch in den Fallbeispielen beschrieben.

Bevorzugte Anwendungen des erfundungsgemäßen Verfahrens werden anhand der Fallbeispiele weiter in den Fig. 14 näher erörtert. Zur Anwendung kommt in der Fig. 3 das Anwendungsbeispiel 1, in dem in schematisch, bildlicher Darstellung das Ergebnis des Gefrierprozesses erläutert wird. Dargestellt ist ein Hohlzylinder, der dem Prozess des Gefrierens im Anschluss an die Gelmatrixbildung ausgesetzt wurde. Während des Gefrierens ist der Innenraum 1 des Formkörpers mit einem zylindrischen Kunststoffkern geringer Wärmeleitfähigkeit ausgefüllt und dadurch verschlossen. Der Temperaturverlauf des vorher auf Raumtemperatur gehaltenen Formkörpers ist in einem Gradienten von außen nach innen ansteigend, so dass durch die Herabsetzung der äußeren Umgebungs- bzw. Oberflächentemperatur 5 unterhalb des Gefrierpunktes sich senkrecht zur ausbildenden Gefrierfront stehende Eiskristalle aus dem Lösungsmittel kristallisieren, die gerichtet von außen zum Innenraum 1 hin wachsen und dem Temperaturverlauf folgend nach innen hin größer werden. Die Eiskristalle hinterlassen kanalförmige, gerichtete Poren 4 in der Hohlzylinderwand 3.2. In den sich anschließenden Prozessen wird das entstandene Gerüst stabilisiert und für eine Gebrauchsanwendung dauerhaft fixiert.

In einem zweiten Prozessschritt wird das so erzielte Endprodukt des Anwendungsbeispiels 1 weiterverarbeitet und ergibt das Anwendungsbeispiel 2. Dazu wird die Gelmatrix auf das Rohr im Innen- oder/und Außenraum aufgebracht und so fixiert, indem kein Gefrierprozess mehr durchlaufen wird. Dadurch ergibt sich eine kleine, unregelmäßig verteilte Porenstruktur in einer zweiten dünnen Oberflächen-

schicht. Diese Schicht hat aufgrund der erzielten Porengröße und Durchlässigkeit für mobile Phasen den Charakter einer permeablen Membran und kann in der Dicke einer einzelnen Membran oder eines Membranenstapels hergestellt werden.

5 Aus diesem Kompositprodukt kann ein erweitertes Anwendungsfeld innerhalb der Trenntechnik erschlossen werden.

In der Fig. 4 wird eine Kompositmembran einer phosphorsauren Keramik-Brennstoffzelle dargestellt. Diese besteht aus einer Anode 7, einer Kathode 8 und einem mit Phosphorsäure getränkten Zwischenraum 10 gefüllt mit einer hochporösen Keramik 9 als nichtleitenden Abstandshalter zwischen den Elektroden. Im unteren Teil 12 wird die Brennstoffzelle mit dem Brenngas  $\text{H}_2$  13 gefüllt, welches in ionischer Form, nachdem es an der Anode 7 seine Elektronen abgestreift hat, die dann über einen Verbraucher zur Kathode 8 laufen, durch die Phosphorsäure 10 zur zweiten Elektrode 8 wandern und an der Kathode 8 mit dem Oxidationsgas, vorzugsweise Luft 14, zu Wasser reagieren. Der Reaktionsprozess ist exotherm, weshalb das Oxidationsprodukt das System in der Gasphase als Wasserdampf verlässt.

Entsprechend der Fig. 1 lassen sich auch Substanzen auf der Oberfläche des Werkstoffmaterials 16 adsorbieren, so dass über einen angemessenen Temperaturgradienten auch Wasserdampf aus Luft (entsprechend einem System aus

25 CBS dotiert mit Kohlenstoff) adsorbiert werden kann. Die Adsorptionseigenschaften des undotierten erfundungsgemäßen Werkstoffmaterials lassen sich über ein geeignetes Dotierungsmaßschneidern, so dass es ebenso möglich ist, verglichen mit der FAP Dieseltechnologie von Peugeot,

30 einen entsprechenden Rußfilter zu konstruieren, der unverbrannte Komponenten praktisch in einem Nachbrenner so oxidiert, dass diese den Verbrennungsraum als  $\text{CO}_2$  und Wasser verlassen oder aber einen Rauchgasfilter maßschneidern, der Rauchgasmoleküle der Verbrennungsluft

35 durch Absorption bindet. Denkbar sind auch Systeme, die als dotierter Themokollektor, ergänzt durch eine Spannungsquelle, elektrolytisch Wasser spalten, dem schon Energie in Form von Wärme zugeführt wurde.

40 Bezugszeichenliste für die Beschreibung, das Fallbeispiel und die Zeichnungen

- 1 Hohlzylinder Innenraum
- 2 Poröse Hohlzylinderwandfront
- 3 Poröse Hohlzylinderwand
- 45 4 Porenkanal mit trichterförmiger Geometrie
- 5 5 Gerichtete Kältefronteinwirkung
- 6 6 Brennstoffzellenmembran als Komposit
- 7 7 Anode
- 50 8 Kathode
- 9 Hochporöse Keramik
- 10 Phosphorsäure
- 11 Filterplatte
- 12 Brenngaskammer
- 55 13 Wasserstoff
- 14 Luft
- 15 Gasmaus
- 16 Granulatfüllung
- 17 Fritte, durchlässig für mobile Phasen
- 60 18 Zuleitung des Dampfs/Gases
- 19 Fließrichtung der bewegten Phase
- 20 Pore
- 21 Skelettstruktur als undotierter Basiswerkstoff

#### Patentansprüche

1. Für ein Verfahren und eine Methode zur Herstellung einer porösen Keramik insbesondere gekennzeichnet

durch folgende Eigenschaften:

- a. Die Keramik enthält ohne die Kopplung mit einem anderen Verfahren Meso-, Mikro- und Makroporen, welche in unregelmäßiger Verteilung aus dem verfahrensgemäßen Syntheseprozess, dem Sol-Gel-Prozess, welcher bei der Synthese durchlaufen wird, entstehen. Dabei wird das Sol aus einer Mischung aus Aluminiumhydroxid oder Aluminiumoxidhydroxid z. B. als Böhmit, Keramikmaterial als Aluminiumoxidfaser und Natriumaluminat zu einem homogenen Sol verarbeitet, welches über die Zeit zu einem gummiartigen Gel geliert. 5
- b. Die Keramik kann durch die Kopplung mit dem Gefrierverfahren Porenkanäle mit trichterförmiger Geometrie, welche sich zur Werkstückaußenfläche hin verjüngen, enthalten. 15
- c. Die Sinterung und der Brennvorgang sind nicht zwingend erforderlich zum Erhalt des Endprodukts und dienen maximal der strukturellen Veränderung der Poren im fertigen Endprodukt. Der Entzug der Natriumionen kann durch die Behandlung des Gels mit einer Mineralsäure geschehen. 20
- 2. Nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Natriumaluminat, gleich dem Natriumsilikat als 25 Wasserglas, verwendet wird.
- 3. Nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Mischphasen mit dem erfindungsgemäßen Basiswerkstoff, z. B. einer Gasdiffusionsmembran aus Dotierungen mit Keramiken, Metallen, Gläsern, elektrisch leitfähigen organischen Materialien oder Kohlenstoff hergestellt werden können. 30
- 4. Nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Trägergerüststruktur des Werkstoffs selbst durch Oberflächenmodifikationen z. B. mit entsprechenden Siloxanen oder die Anbindung chemischer Gruppen so verändert vorliegen kann, dass andere Bedingungen einer Reaktion einer durchströmenden Phase erzwungen werden. 35
- 5. Nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Gase und Flüssigkeiten den Formkörper durchströmen können. 40
- 6. Nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff anorganisch ist und deshalb nicht brennbar und elektrisch nicht leitfähig ist. 45
- 7. Nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff eine geringe Dichte aufweist.
- 8. Nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff recycelt werden kann. 50
- 9. Nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Porengröße durch einen Überzug im Verbund verkleinert werden kann. 55
- 10. Nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff hohe mechanische und chemische Beständigkeit aufweist.
- 11. Nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine hohe thermische Gebrauchstemperatur des Endprodukts erreichbar ist. 60
- 12. Nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff eine große innere Oberfläche aufweist.
- 13. Nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff eine geringe Dichte aufweist. 65
- 14. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen

1 bis 13. dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff einer Oberflächenbehandlung unterzogen wird, insbesondere einer mechanischen Bearbeitung oder Beschichtung.

15. Verfahren nach einem oder mehreren Ansprüchen, dadurch gekennzeichnet, dass der Werkstoff als Verbundwerkstoff mit demselben Material einer anderen Morphologie hergestellt vorliegt.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

15

17

16

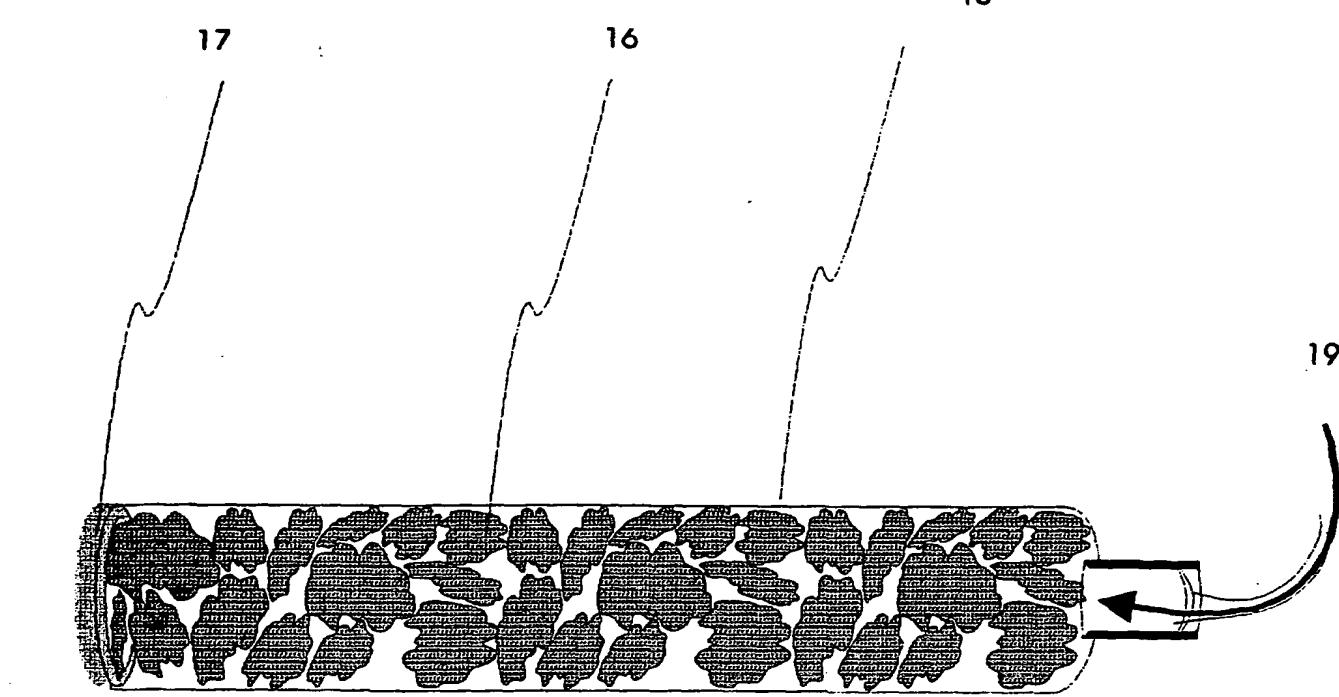
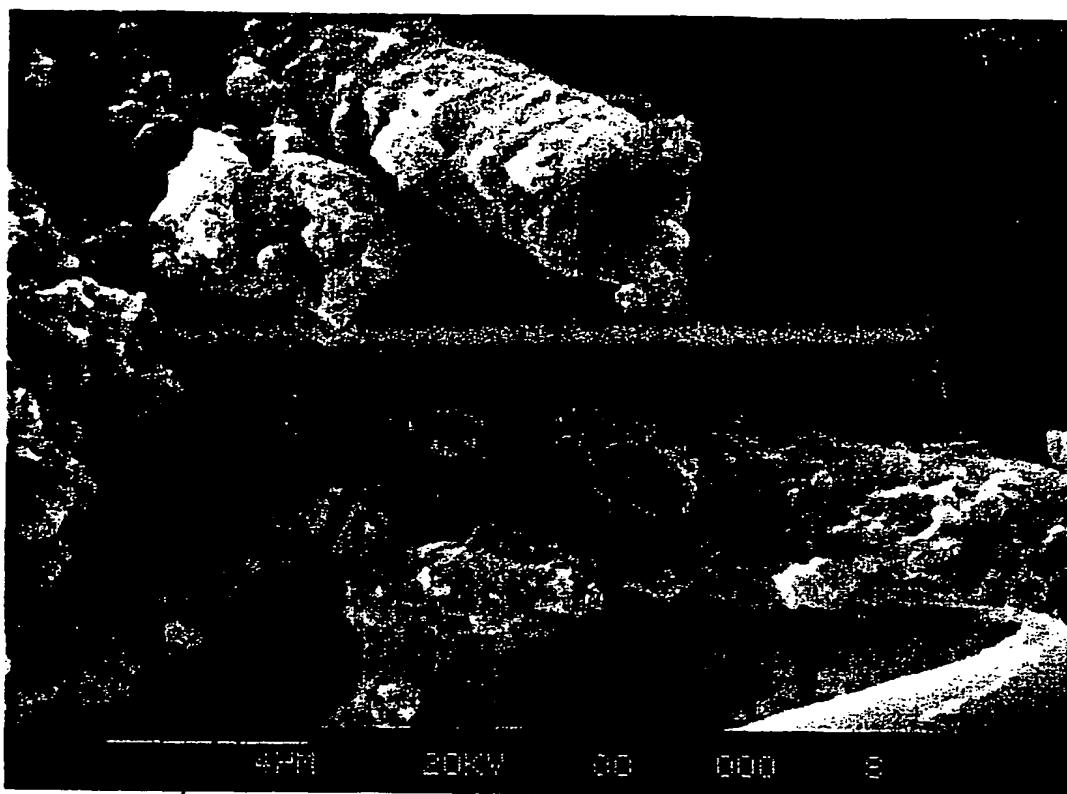


Fig. 1



**Fig. 2**

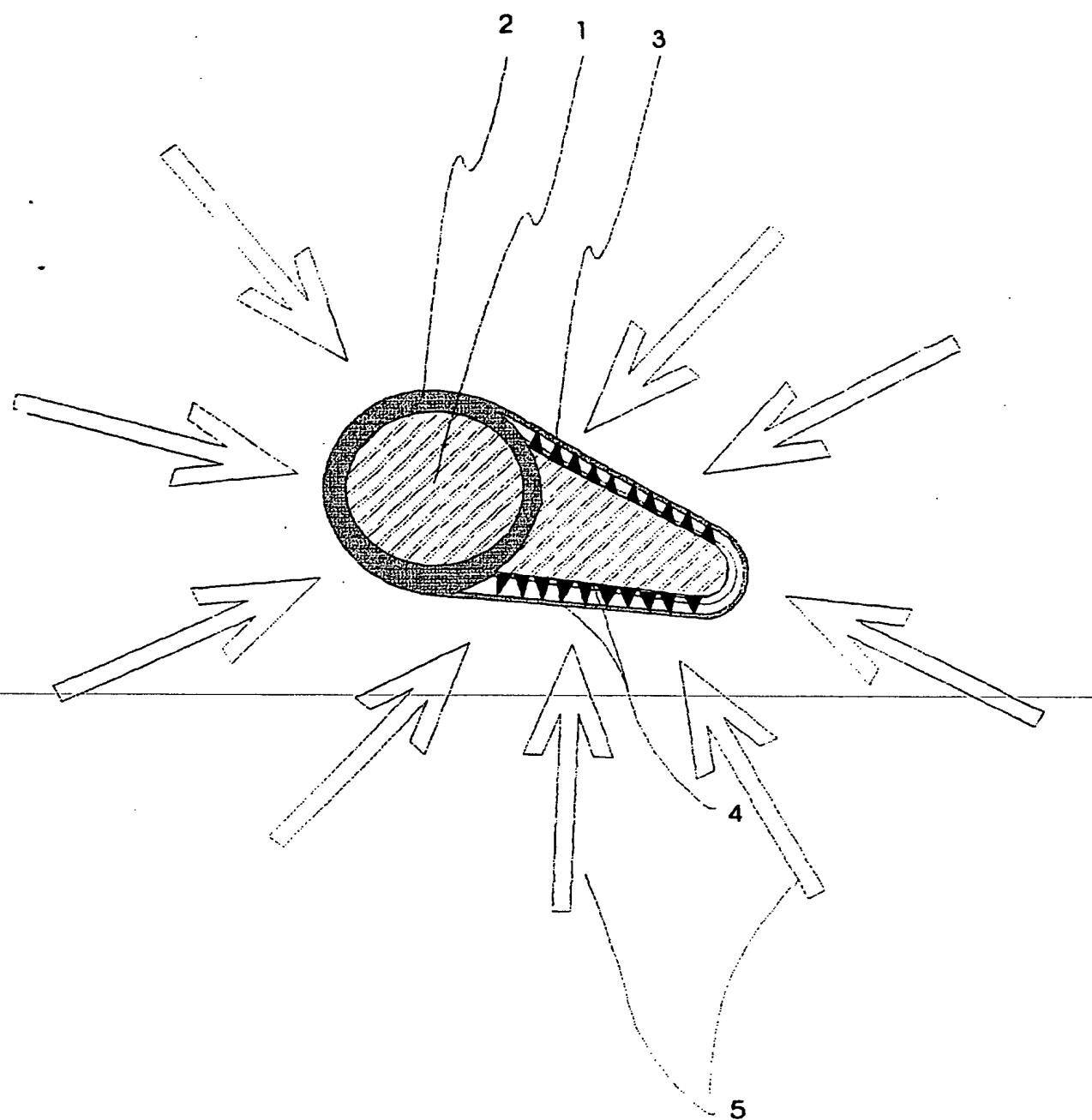


Fig. 3

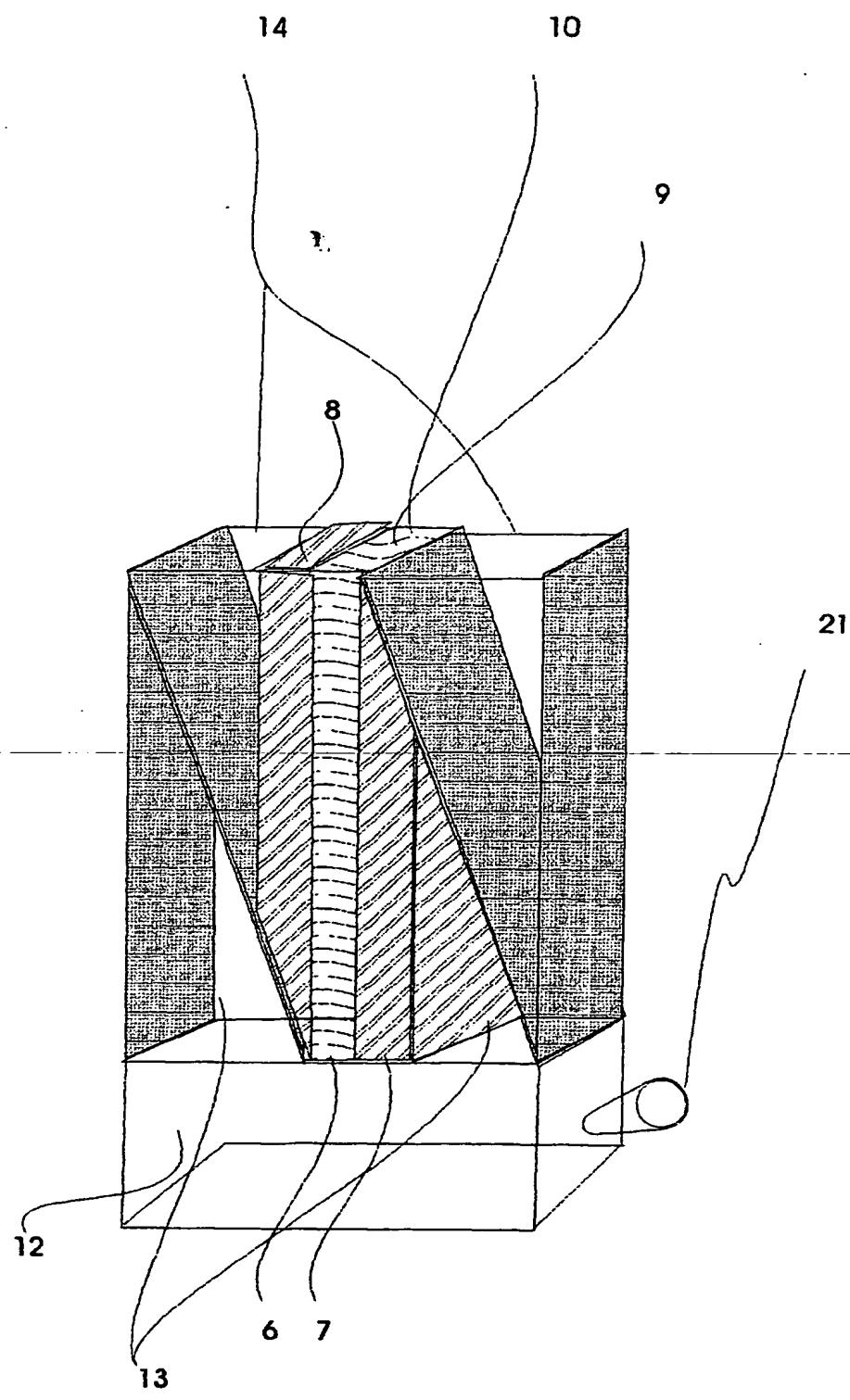


Fig.4

1/9/1  
Derwent WPI  
(c) 2005 Thomson Derwent. All rights reserved.

013982131

WPI Acc No: 2001-466345/200151

XRAM Acc No: C01-140823

XRXPX Acc No: N01-345895

**Production of low temperature ceramic material involves processing sol of mixture of aluminum hydroxide or aluminum oxide hydroxide, ceramic material and sodium aluminate to homogeneous sol, sintering and calcining**

Patent Assignee: GRATHWOHL G (GRAT-I)

Inventor: GRATHWOHL G; KUEHN M; SCHMEDDERS T

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week

DE 10065138 A1 20010809 DE 1065138 A 20001223 200151 B

DE 10065138 C2 20021031 DE 1065138 A 20001223 200273

Priority Applications (No Type Date): DE 1065138 A 20001223

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 10065138 A1 10 C04B-038/00

DE 10065138 C2 C04B-038/00

Abstract (Basic): **DE 10065138 A1**

NOVELTY - Production of a low temperature ceramic material containing meso-, micro- and macropores comprises processing a sol of a mixture of aluminum hydroxide or aluminum oxide hydroxide, ceramic material and sodium aluminate to a homogeneous sol which forms a runner-like gel over time. The ceramic may contain pore channels with funnel-like geometry and taper to the workpiece outer surface. The final product is obtained by sintering and calcining. Sodium ions are removed by treating the gel with mineral acid.

DETAILED DESCRIPTION - Preferred Features: The material is surface treated by mechanical processing or coating.

USE - Used as a material for filters, catalysts, fuel cells and capillary tubes.

ADVANTAGE - The material has high mechanical stability.

pp; 10 DwgNo 0/4

Title Terms: PRODUCE; LOW; TEMPERATURE; CERAMIC; MATERIAL; PROCESS; SOL; MIXTURE; ALUMINIUM; HYDROXIDE; ALUMINIUM; OXIDE; HYDROXIDE; CERAMIC; MATERIAL; SODIUM; ALUMINATE; HOMOGENEOUS; SOL; SINTER; CALCINE

Derwent Class: J01; J04; L02; L03; X16

International Patent Class (Main): C04B-038/00

International Patent Class (Additional): C04B-035/624

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): J01-H; J04-E04; L02-A02A; L03-E04

Manual Codes (EPI/S-X): X16-C

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**